

**PRINTED SHEET FOR BAKING AND BAKED SHEET**

**Patent number:** JP2002268554  
**Publication date:** 2002-09-20  
**Inventor:** KUME KATSUYA; OKAZAKI KATSUYUKI; KAI  
**Applicant:** NITTO DENKO CORP  
**Classification:**  
- **international:** G09F3/02; B41M5/40; B41M5/30; C09D11/00  
- **europaean:**  
**Application number:** JP20010064381 20010308  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2002268554**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To develop a printed sheet on which information can be added as required in the manufacture site or the like and which can be easily attached to an objective body made of a flexible material of a rolled foil or the like, and which has durability, for example, against conditions for annealing aluminum products at 530 deg.C for 10 hours or several more hours.

**SOLUTION:** The printed sheet for baking is prepared by adding the heat transfer ink information (3) consisting of ink having components of a metal oxide type coloring agent and an organic binder to a sheet for printing (1) produced by forming a mixture of at least inorganic powder and a silicon-containing binder into a sheet. The silicon-containing binder consists of polymers of trimethylsiloxy silicic acid or monofunctional M units expressed by the general formula of  $R_3SiO-$  (wherein R is a compound group) and tetrafunctional Q units expressed by  $Si(O-)_4$ . The printed sheet for baking stuck to an aluminum product (4) and calcined at  $\geq 200$  deg.C to obtain the baked sheet.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-268554  
(P2002-268554A)

(43) 公開日 平成14年9月20日 (2002.9.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 9 F 3/02		G 0 9 F 3/02	F 2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/40		C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 9
5/30		B 4 1 M 5/26	H
C 0 9 D 11/00			K

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-64381(P2001-64381)

(22) 出願日 平成13年3月8日 (2001.3.8)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 久米 克也

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電  
工株式会社内

(72) 発明者 岡崎 功到

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電  
工株式会社内

(74) 代理人 100088007

弁理士 藤本 勉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 焼付用印刷シート及びその焼成シート

(57) 【要約】

【課題】現場等で臨機に情報を付与して圧延箔等の柔軟物からなる被着体にも容易に取付ことができ、例えば530℃、10数時間のアルミニウム製品のアニール工程条件にも耐える焼付用印刷シートの開発。

【解決手段】少なくとも無機粉末とケイ素含有バインダを用いた混合物をシート形態に成形してなる印刷用シート(1)に、金属酸化物型着色剤と有機バインダを成分とするインクからなる熱転写インク情報(3)を付与してなり、前記のケイ素含有バインダがトリメチルシロキシケイ酸又は一般式： $R_3SiO-$ （ただしRは化合物基である。）にて表される一官能性のM単位と、 $Si(O-)_4$ にて表される四官能性のQ単位との重合体からなる焼付用印刷シート及びその焼付用印刷シートをアルミニウム製品(4)に接着して200℃以上の温度で焼成して焼付てなる焼成シート。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも無機粉末とケイ素含有バインダを用いた混合物をシート形態に保形してなる印刷用シートに熱転写インク情報を付与してなり、前記のケイ素含有バインダがトリメチルシロキシケイ酸又は一般式： $R_3SiO-$ （ただしRは化合物基である。）にて表される一官能性のM単位と、 $Si(O-)_4$ にて表される四官能性のQ単位との重合体からなると共に、前記の熱転写インク情報が金属酸化物型着色剤と有機バインダを成分とするインクからなることを特徴とする焼付用印刷シート。

【請求項2】 請求項1に記載の焼付用印刷シートをアルミニウム製品に接着して200℃以上の温度で焼成して焼付たことを特徴とする焼成シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、反射率に優れる焼成シートを形成できてアルミニウム製品の管理ラベル等の形成に好適な焼付用印刷シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、アルミニウム製品の製造工程における管理用ラベルとしては、金属板に耐熱塗料を塗布したり、レーザーエッチングを施したものが知られていた。しかしながら金属板を主体としたラベルでは、アルミニウムのスラブ等の製品に取付ける際にリベット止め等の手段を採る必要がありその取付け作業性に乏しい問題点や、圧延箔等の柔軟物には適用が困難な問題点があった。

## 【0003】

【発明の技術的課題】本発明は、現場等で臨機に情報を付与して圧延箔等の柔軟物からなる被着体にも容易に取付けることができ、例えば530℃、10数時間のアルミニウム製品のアニール工程条件にも耐える焼付用印刷シートの開発を課題とする。

## 【0004】

【課題の解決手段】本発明は、少なくとも無機粉末とケイ素含有バインダを用いた混合物をシート形態に保形してなる印刷用シートに熱転写インク情報を付与してなり、前記のケイ素含有バインダがトリメチルシロキシケイ酸又は一般式： $R_3SiO-$ （ただしRは化合物基である。）にて表される一官能性のM単位と、 $Si(O-)_4$ にて表される四官能性のQ単位との重合体からなると共に、前記の熱転写インク情報が金属酸化物型着色剤と有機バインダを成分とするインクからなることを特徴とする焼付用印刷シート、及びその焼付用印刷シートをアルミニウム製品に接着して200℃以上の温度で焼成して焼付たことを特徴とする焼成シートを提供するのである。

## 【0005】

【発明の効果】本発明によれば熱転写方式でインク情報

を付与して多種多様で、かつ柔軟な焼付用印刷シートを現場等にて臨機に形成でき、それを被着体の曲面部等にも良好に密着させて加熱処理下に付与情報を良好に温存した焼成シートとして焼付ることができ取付作業性に優れている。また形成された焼成シートは、焼成によりケイ素含有バインダが変化して生成したシリカが焼結されて無機粉末を強力に結着保持し、耐薬品性や耐熱性、耐候性や反射率等に優れて例えばアルミニウム製品の製造工程における各種のアニール条件に耐える管理ラベルなどとして利用することができる。

## 【0006】

【発明の実施形態】本発明による焼付用印刷シートは、少なくとも無機粉末とケイ素含有バインダを用いた混合物をシート形態に保形してなる印刷用シートに熱転写インク情報を付与してなり、前記のケイ素含有バインダがトリメチルシロキシケイ酸又は一般式： $R_3SiO-$ （ただしRは化合物基である。）にて表される一官能性のM単位と、 $Si(O-)_4$ にて表される四官能性のQ単位との重合体からなると共に、前記の熱転写インク情報が金属酸化物型着色剤と有機バインダを成分とするインクからなるものよりなる。その例を図1に示した。1が印刷用シート、3が熱転写インク情報である。また2は必要に応じて設けられる粘着層であり、4は被着体である。なお図例では焼付用印刷シートを被着体4に粘着層2を介して仮着した状態を示しているが、焼成により焼成シートとした場合には粘着層等の有機成分が消失して焼付用印刷シートの焼成体が被着体に焼付いた状態のものとなる。

【0007】印刷用シートは、前記の保形層がシート形態で存在すればよく、従って適宜な形態に形成することができる。その例としては保形層そのものからなる形態（図1）、図2に例示の如く保形層11を補強基材12で補強した形態、粘着層を有する形態などがあげられる。前記の補強形態は、図2の如く補強基材上に保形層を設ける方式、補強基材に保形層形成材を含浸させる方式、保形層内に補強基材を介在させる方式などの適宜な方式で形成したものであってよい。補強基材としては樹脂の塗布層やフィルム、繊維布や不織布等の有孔基材などの適宜なものを用いる。

【0008】補強基材は、例えばポリエステルやポリイミド、フッ素樹脂やポリアミドなどからなるポリマーの如く加熱処理時に消失するもので形成されていてもよいし、ガラスないしセラミックや金属の如く加熱処理により消失しないもので形成されていてもよい。好ましい補強基材は、エチルセルロースの如く低温分解型で引張強度に優れるポリマーの塗布層やフィルムなどからなるものである。補強基材の厚さは、適宜に決定しうるが補強効果と焼成による消失性や焼成体の焼付性等の点より1～100μm、就中3～50μm、特に5～25μmが好ましい。

【0009】保形層の形成に用いる無機粉末は、耐熱性の向上（通常約600℃以下、好ましくは約800℃以下）と焼成シートの色を形成するためのものである。従って無機粉末としては金属粉やセラミック粉などの適宜なものを用いる。無機粉末の粒径は50μm以下、就中0.05～20μmが一般的であるがこれに限定されない。なお無機粉末をマイカの如き薄片母体に付着させてフレーク状の粉末として配合することは反射率ないし隠蔽力（被着体の地色の隠蔽）の向上に有効である。

【0010】一般に用いられる無機粉末の例としては、シリカやチタニア、アルミナや亜鉛華、ジルコニアや酸化カルシウム、マイカやチタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウムなどの白色物があげられる。また焼成温度以下で酸化されてかかる酸化型の白色系セラミックとなる炭酸塩や硝酸塩や硫酸塩の如き金属化合物などもあげられる。就中チタン酸カリウムやホウ酸アルミニウムの如く針状結晶物であるものが白色度や焼結強度等の点より好ましく用いる。

【0011】また酸化マンガシ・アルミナ、酸化クロム・酸化錫、酸化鉄、硫化カドミウム・硫化セレン等の赤色物、酸化コバルト、ジルコニア・酸化バナジウム、酸化クロム・五酸化二バナジウム等の青色物、酸化クロム・酸化コバルト・酸化鉄・酸化マンガシやクロム酸塩、過マンガシ酸塩等の黒色物、ジルコニウム・珪素・アラセオジシ、バナジウム・錫、クロム・チタン・アンチモン等の黄色物、酸化クロム、コバルト・クロム、アルミナ・クロム等の緑色物、アルミニウム・マンガシ、鉄・珪素・ジルコニウム等の桃色物なども無機粉末の例としてあげられる。

【0012】ケイ素含有バインダとしてはトリメチルシリロキシケイ酸又は一般式： $R_3SiO-$ にて表される一官能性のM単位と、 $Si(O-)_4$ にて表される四官能性のQ単位との重合体（MQレジシ）からなる、例えばシリコシ系粘着剤のタッキファイア等として公知の適宜なものを用いる。なお前記一般式における、Rは例えばメチル基やエチル基やプロピル基の如き脂肪族炭化水素基やフェニル基の如き芳香族炭化水素基、ビニル基の如きオレフィン基等の有機基、又はビドロキシル基の如き加水分解可能な基などの適宜な構造単位を有する化合物基であってよい。好ましく用いるケイ素含有バインダは、保形力に優れるものである。

【0013】印刷用シートの形成は例えば、無機粉末とケイ素含有バインダのそれぞれ1種又は2種以上を必要に応じて有機溶剤等を用いてボールミル等で混合し、その混合液を適宜な方式で必要に応じ補強基材やセパレータの如き支持材の上に展開して乾燥させる方法などにより行うことができる。その場合の無機粉末とケイ素含有バインダの使用割合は、印刷用シートの取扱性や強度、焼成シートの強度や隠蔽力などに応じて適宜に決定する。焼結後の白色等の着色度と強度の両立性の点よりは

ケイ素含有バインダ100重量部あたり1～1000重量部、就中20～200重量部、特に40～120重量部の無機粉末を用いることが好ましい。

【0014】前記した必要に応じての有機溶剤としては適宜なものを用いることができる。一般にはトルエンやキシレン、ブチルカルビトールや酢酸エチル、ブチルセロソルブアセテートやメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが用いられる。混合液は、限定するものではないが展開性等の点より固形分濃度が5～85重量%となるように調製することが好ましい。その調製に際しては必要に応じて分散剤や可塑性剤や助燃剤などの適宜な添加剤を配合することができる。

【0015】混合液の展開方式は、任意であるがドクターブレード法やグラビアロールコート法等の層厚制御性に優れる方式が好ましい。消泡剤を併用するなどして展開層中に気泡が残らないよう十分に脱泡処理することが好ましい。形成する印刷用シートないし保形層の厚さは、適宜に決定するが一般には5μm～5mm、就中10μm～1mm、特に20～200μmとされる。

【0016】上記した保形層の形成に際しては、柔軟性や保形力、耐薬品性やインク定着性の向上などを目的に、例えばシリコシゴムやセルロシ系ポリマー、炭化水素系ポリマーやビニル系ないしスチレン系ポリマー、アセタール系ポリマーやブチラール系ポリマー、アクリル系ポリマーやポリエステル系ポリマー、ウレタシ系ポリマーや繊維素系ポリマー、各種のロウないしワックス等の有機化合物などを必要に応じて配合することができる。斯かる配合剤はそれぞれ1種又は2種以上を用いる。

【0017】柔軟性や耐薬品性の向上などにはシリコシゴムの併用が特に好ましい。そのシリコシゴムとしては適宜なものを用いることができ特に限定はない。フェノール変性物やメラシ変性物、エポキシ変性物やポリエステル変性物、アクリル変性物やウレタシ変性物等の各種変性シリコシゴムなども用いる。好ましく用いるシリコシゴムは、保形力や柔軟性に優れるものである。

【0018】シリコシゴムの使用量は、耐薬品性の向上性等の点よりケイ素含有バインダ100重量部あたり1～1000重量部、就中5～500重量部、特に10～200重量部が好ましい。なおシリコシゴムを併用する場合、上記した無機粉末の使用割合は、ケイ素含有バインダとシリコシゴムの合計量に基づくことが印刷用シートの取扱性や強度、焼成シートの強度や隠蔽力などの点より好ましい。

【0019】一方、熱転写方式によるインクの定着性や印刷用シートの強度向上、焼成による焼付性などの点よりはエチルセルロシの如きセルロシ系ポリマーを併用することが特に好ましい。シリコシゴム以外の上記したセルロシ系ポリマー等の有機化合物の使用量は、

ケイ素含有バインダ100重量部あたり、またシリコンゴム併用の場合はそれらの合計100重量部あたり、1~1000重量部、就中20~200重量部、特に40~150重量部が一般的であるが、これに限定されない。

【0020】印刷用シートは、加熱による分解ガスのスムーズな揮散などを目的にポーラスな形態とすることもできる。ちなみに仮着用の粘着層を設けた場合などにはその加熱による分解ガスで焼付用印刷シートが膨らむときがあり、ポーラスな印刷用シートとすることでそれを予防することができる。ポーラスな印刷用シートの形成は例えば、パンチング方式等で印刷用シートに微細な孔を多数形成する方法、補強基材に織布や不織布等の有孔基材を用いる方法などの適宜な方法にて行うことができる。

【0021】焼付用印刷シートの形成は、図1の例の如く印刷用シート1に熱転写インク情報3を付与することにより行うことができ、その熱転写インク情報に加えて孔又は凹凸からなる彫刻情報やシートを適宜な形態に打抜いた形態情報などの適宜な情報要素を複合させることもできる。前記の熱転写インク情報は、熱転写プリンタとインクシートを用いて付与でき、これにより任意なインク情報を臨機に、かつ精度よく、しかも効率的に付与することができる。

【0022】熱転写インク情報を形成するインクとしては、耐熱性等の点より鉄やニッケル、クロムやコバルト、銅などの適宜な金属の酸化物からなる金属酸化物型着色剤と有機バインダを成分とするものが用いられる。有機バインダは、斯かる着色剤の保持機能を示すものであり、熱転写方式で公知のワックスや樹脂等の適宜な有機バインダを用いるが、印刷シートの高温被着体へのローラ接着性の点よりは樹脂系バインダが好ましく用いられる。また加熱処理による定着力の向上などを目的にガラスフリット等を含有させたインクであってもよい。なおインクシートは例えば、インクをフィルムや布等からなる支持基材に保持させることにより得ることができる。

【0023】印刷用シートに付与する熱転写インク情報は、任意であり、例えば印字情報や絵柄パターン、バーコードパターンなどの適宜なインク情報を付与してよい。なお管理ラベル等の識別ラベルを形成する場合などには加熱処理後における焼成シートとインク情報とに良好なコントラスト、ないし色調の相違が形成されるようにすることが好ましい。また印刷用シートに熱転写インク情報を付与する段階は、印刷用シートを被着体に仮着する前後のいずれであってもよいが予めインク情報を付与した焼付用印刷シートとして、それを被着体に仮着する方式が通例である。

【0024】焼付用印刷シートは、被着体に仮着して加熱し加熱処理下に斯かる焼付用印刷シートの加熱処理体

(焼成体)を被着体に焼付固着する用途に好ましく用いる。仮着は、焼付用印刷シート自体の粘着力にて行いうる場合もあるが、その仮着力の向上等を目的に必要なに応じて粘着層を設けることもできる。その粘着層は、印刷シートを被着体に仮着して加熱処理に供するまでの適宜な段階で設けることができる。従って印刷用シートに情報を付与して焼付用印刷シートとする前に予め設けることもできるし、焼付用印刷シートとしたのちに設けることもできる。

【0025】粘着層の形成には例えばゴム系やアクリル系、シリコン系やビニルアルキルエーテル系の粘着剤などの適宜な粘着性物質を用いる。粘着層の付設は、ドクターブレード法やグラビアロールコート法等の適宜な塗工方法で粘着性物質を印刷用シートないし焼付用印刷シートに塗工する方式や、前記に準じてセパレータ上に設けた粘着層を印刷用シートないし焼付用印刷シートに移着する方式などの適宜な方式で行うことができる。

【0026】また粘着層は、加熱処理時の分解ガスのスムーズな揮散などを目的に例えばロータリースクリーン法などの適宜な塗工方法で点在状態に設けることもできる。粘着層の厚さは、被着体等の使用目的などに応じて決定しうる。一般には1~500 $\mu$ m、就中3~100 $\mu$ m、特に5~50 $\mu$ mの厚さとされる。なお設けた粘着層に対してはそれを被着体に仮着するまでの間、図2の例の如くセパレータ21等で被覆して汚染等を防止することが好ましい。焼付用印刷シートの被着体への仮着には手作業のほか、ロボット等による自動接着方法なども採ることができる。

【0027】被着体に仮着した焼付用印刷シートの加熱処理は、被着体の耐熱性などに応じて適宜な加熱条件で行うことができる。一般には1200℃以下、就中200~700℃、特に350~600℃の加熱温度とされる。加熱処理により粘着層等の有機成分は消失しつつ、印刷用シートを形成するケイ素含有バインダ等が熱転写インク情報と融和しつつ硬化し、焼成シート化して被着体に焼付いて固着する。

【0028】従って焼付用印刷シートは、例えば陶磁器やガラス製品、セラミック製品や金属製品、琺瑯製品等の種々の物品への絵付け、着色ないし色別情報やバーコード等からなる識別マークの付与などの種々の目的に好ましく用いる。特に前記した熱特性を示すことよりスラブや圧延箔等の各種のアルミニウム製品のアニール工程などに好ましく用いる。その場合、焼付用印刷シートをアルミニウム製品に接着しその製造工程における200℃以上の温度による熱処理を利用して焼成しつつ焼付することでアルミニウム製品の表面に固着させることができる。なお被着体は、平板形態や容器等の曲面形態などの任意な形態を有するものであってよい。

【0029】

【実施例】実施例1

MQレジン100部(重量部、以下同じ)及び重量平均分子量約30万のシリコーンゴム17部(いずれも信越化学工業社製)、チタン酸カリウム60部、エチルセルロース60部をトルエンにて均質に混合し、その分散液を厚さ75 $\mu$ mのポリエステルフィルム上にドクターブレード法にて塗工し乾燥させて厚さ60 $\mu$ mの保形層を形成し、印刷用シートを得た。

【0030】一方、重量平均分子量約100万のポリブチルアクリレート100部を含むトルエン溶液をシリコーン系剥離剤で処理した厚さ70 $\mu$ mのグラシン紙からなるセパレータ上にドクターブレード法にて塗工し乾燥させて厚さ20 $\mu$ mの粘着層を形成し、それを前記の保形層面に接着してポリエステルフィルムを剥離し、粘着層付きの印刷用シートとした。

【0031】ついで前記印刷用シートの保形層に、金属酸化物型の黒色顔料を含有する樹脂系インクを保持させたインクリボンと熱転写プリンタを用いてバーコードからなる熱転写インク情報を付与し、焼付用印刷シートを得た。

#### 【0032】実施例2

チタン酸カリウムに代えて、ホウ酸アルミニウムを用いたほかは実施例1に準じて、印刷用シートと焼付用印刷シートを得た。

#### 【0033】比較例1

MQレジンに代えて、シリカ粉末(アエロジル)を用いた

ほかは実施例1に準じて、印刷用シートと焼付用印刷シートを得た。

#### 【0034】比較例2

MQレジンに代えて、シリコーンゴムを用いたほかは実施例1に準じて、印刷用シートと焼付用印刷シートを得た。

#### 【0035】比較例3

金属酸化物型の黒色顔料に代えて、カーボンを用いたインクリボンを使用したほかは実施例1に準じて、焼付用印刷シートを得た。

#### 【0036】評価試験

実施例、比較例で得た焼付用印刷シートよりセパレータを剥がしてその粘着層を介しアルミニウムのスラブに仮着し、530℃、12時間のアニール処理を施し、白色地の上に黒色のバーコードからなるインク情報を有する焼成シートを形成し、それについてセロハン系粘着テープによるピッキングテストにて焼結強度を評価し、またバーコード検証機にて反射率を評価した。さらにピッキングテスト後のものについてバーコードの読取性を評価した。なお実施例では前記の加熱処理により印刷用シートのエチルセルロースや粘着層等における有機成分は焼失した。また焼成シートは、MQレジン又は/及びシリコーンゴムがシリカに変質して硬化物として残存したものであった。

【0037】前記の結果を次表に示した。

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
焼結強度	変化なし	変化なし	破壊	破壊	変化なし
反射率(%)	80	50	80	80	80
読取性	良好	良好	—	—	印字消滅

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】焼付用印刷シート例の断面図

【図2】印刷用シート例の断面図

【符号の説明】

1: 印刷用シート

11: 保形層

12: 補強基材

2: 粘着層

3: 熱転写インク情報

4: 被着体

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 甲斐 誠  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電  
工株式会社内

Fターム(参考) 2H111 AA01 AA11 BA33 BA53 CA03  
CA04 CA30 CA31 CA42  
4J039 AB12 BA13 BA25 BE01 CA09  
EA37 FA02 GA06